



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G03F 7/004, C09J 7/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/45434 (43) 国際公開日 1999年9月10日(10.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00941 (22) 国際出願日 1999年2月26日(26.02.99) (30) 優先権データ 特願平10/66219 1998年3月2日(02.03.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) サイカラーシステム株式会社 (CYCOLOR SYSTEM CO., LTD.)[JP/JP] 〒102-0076 東京都千代田区五番町1番地10 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 内堀孝博(UCHIBORI, Takahiro)[JP/JP] 樋口徹也(HIGUCHI, Tetsuya)[JP/JP] 鈴木雅雄(SUZUKI, Masao)[JP/JP] 杉本佳孝(SUGIMOTO, Yoshitaka)[JP/JP] 〒254-0065 神奈川県平塚市南原1丁目24番40号 オリエンタル写真工業株式会社内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 肇, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: DRY IMAGE FORMING MATERIAL AND DRY IMAGE FORMING METHOD (54) 発明の名称 乾式画像形成材料及び乾式画像形成方法 (57) Abstract A full-color dry image forming material which exhibits an excellent image stability even at high temperature and high humidity and the color balance of which is not lost. The material has a single or multilayer photosensitive pressure-sensitive recording layer containing microcapsules containing in the inside phase at least a photosetting compound, a photoinitiator, and a dye precursor and a developer, a resin layer, and a self-bonding sheet on a support in order of mention from the support side. At least either the support or self-bonding sheet is transparent. A dry image forming method in which a latent image is formed by exposing the transparent side, i.e., transparent support or transparent self-bonding sheet and is pressure-developed is also disclosed.		

(57)要約

高温度下、高湿度下においても画像安定性に優れ、カラーバランスの崩れない、フルカラーの乾式画像形成材料及び乾式画像形成方法を提供することを目的とする。即ち、支持体上に、支持体側から、内部相に少なくとも光硬化性化合物、光開始剤及び色素前駆体を含有するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感光性感圧記録層を単層あるいは積層状態に有する感光性感圧記録層、樹脂層、粘着シートを有し、支持体及び粘着シートの少なくとも一方が透明である乾式画像形成材料、及びこの乾式画像形成材料の支持体又は粘着シートの透明である側から像様露光し、加圧現像する乾式画像形成方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	共和国	TR トルコ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	
		RU ロシア	

明細書

乾式画像形成材料及び乾式画像形成方法

技術分野

本発明は感光性マイクロカプセルを用いた乾式画像形成材料及び乾式画像形成方法に関するものであり、特に画像形成後の画像安定性に優れた乾式画像形成材料及び乾式画像形成方法に関するものである。

背景技術

感光性カプセル封入物に基づく画像形成方法はよく知られたものである。

ミード社は米国特許第4,399,209号、同第4,440,846号各明細書等において、光硬化性組成物を含むマイクロカプセルからの画像形成剤の露光制御放出による画像の形成法を開示している。

この画像形成方法においては、露光により制御放出されたロイコ染料と呼ばれる無色の色素前駆体物質が、マイクロカプセルの外に存在する顕色剤と反応し色素画像を形成するものである。

米国特許第4,399,209号明細書では、画像形成系は転写画像形成系として特徴づけられる。即ち、画像形成剤は顕色剤を含有する現像シート上に露光パターンとして転写され、顕色剤と反応して画像を形成するものである。米国特許第4,440,846号明細書では、画像形成系と顕色剤が同じ支持体上に存在する「自蔵式」系について開示している。すなわち、画像形成剤を圧力破壊性カプセル内に封入し、続いて、露光とカプセル破壊を行って画像形成剤と顕色剤を接触、反応させて支持体上に画像を形成するものである。これらの方法は乾式カラー画像形成法として優れた特徴を有するものである。

該画像形成材料は、露光によりマイクロカプセル内部相を硬化又は増粘させ、圧力破壊時の色素前駆体物質の放出を制御し、露光に応じボジボジの画像パターンを形成するものである。該画像形成材料においては、色素前駆体として、ロ

イコ染料と呼ばれるラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン、エステル又はアミドの構造を有する実質的に無色の電子供与型化合物が用いられている。これらの物質は、顕色剤として一般にノーカーボン紙に使用されている物質（例えば、クレー、フェノール樹脂、有機酸等）との接触により、発色し色素画像を形成するものである。該画像形成材料は、優れたフルカラーシステムであるが、画像形成後、常に未反応のロイコ染料と顕色剤が同一系内に残存する可能性を持つという問題点をかかえている。

すなわち、画像形成後、高温下あるいは高湿度下に放置したり、長時間放置することにより、未反応のロイコ染料が光硬化したマイクロカプセルから染み出し、残存している活性な顕色剤と反応し、最大濃度、カブリ濃度等を変化させ、画像形成直後とは異なった写真特性を示してしまうという欠点を有している。

特に、イエロー、マゼンタ及びシアンに発色する3種のマイクロカプセルを混合して使用するとき、3種各々の変化の程度が異なるため、結果として色バランスが崩れ、全体に黒っぽい色調となり、ひいては全体に黒ずみ、当初の鮮やかなフルカラー画像が失われてしまうという問題点を生じてしまう。

発明の開示

本発明の目的は、画像形成後、長期間保存したり、高温下、高湿度下に保存しても、形成された画像の写真特性が変化しにくい乾式画像形成材料及び乾式画像形成方法を提供することである。

かかる本発明の目的は、支持体上に、支持体側から、内部相に少なくとも光硬化性化合物、光開始剤及び色素前駆体を含有するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感光性感圧記録層を単層あるいは積層状態に有する感光性感圧記録層、樹脂層、粘着シートを有し、支持体及び粘着シートの少なくとも一方が透明である乾式画像形成材料、及び、該乾式画像形成材料に、支持体又は粘着シートの透明である側から像露光し、加圧現像する乾式画像形成方法により達成することができた。

本発明の乾式画像形成材料は、支持体上に、内部相に少なくとも光硬化性化合

物、光開始剤及び色素前駆体を含有するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感光性感圧記録層を単層あるいは積層状態に設け、この感光性感圧記録層の上に、更に、樹脂層を設け、この樹脂層の上に、粘着シートの粘着面を重ねて貼り付けることにより製造することができる。

本発明の乾式画像形成材料は、支持体又は粘着シートの少なくとも一方が透明であるので、支持体又は粘着シートの透明の側から像様露光する。支持体及び粘着シートの両方が透明である場合は、どちら側から露光してもよい。

像様露光後、加圧現像することにより画像形成をすることができる。

本発明の樹脂層に使用することができる樹脂としては、フィルム形成能を有する樹脂であれば特に限定はされないが、水溶性樹脂あるいは水分散系ラテックスであることが好ましい。特に限定されるものではないが、水溶性樹脂としては、完全ケン化又は部分ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、オレフィン変性ポリビニルアルコール、ニトリル変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、ピロリドン変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール誘導体、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カゼイン、アラビアゴム等を挙げることができる。

水分散性樹脂としては、スチレンーブタジエン共重合体エマルジョン、酢酸ビニルー塩化ビニルーエチレン共重合体エマルジョン、メタクリレートーブタジエン共重合体エマルジョン、塩化ビニリデンエマルジョン等を挙げることができる。

又、樹脂層が不透明粘着シートに隣接する場合は、必要に応じて顔料を添加することができる。顔料としては、特に制限はないが、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、二酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素ホルマリン樹脂フィラー、生澱粉粒等の有機顔料を挙げることができる。

本発明の樹脂層を積層するために用いられる塗布液は、一般に水性系溶液として調製され、必要に応じてホモミキサー、ボールミル等により、攪拌、混合された後、公知の各種塗布法により、感光性感圧記録層の上に塗布される。

本発明の樹脂層の塗布液の塗布量は、一般には乾燥重量で $0.1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 8.0 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

本発明に用いられる感光性マイクロカプセルは、先述の米国特許第 4 3 9 9 2 0 9 号、同第 4 4 4 0 8 4 6 号各明細書等の開示された方法に準じ製造することができる。すなわち、該感光性マイクロカプセルは、内部相に光開始剤含有、光硬化性化合物を含むものである。それらは典型的には光重合性材料、光架橋性材料であり、露光により、増粘又は硬化するものである。更に上記感光性材料に加え、色素前駆体を含有せしめる。

本発明において用いられる光硬化性化合物は、ラジカル付加重合又はイオン重合により硬化可能である材料が好ましいが、特にこれらに限定はされない。

代表的な光硬化性化合物はエチレン系不飽和有機化合物である。これらの化合物は好ましくは液体であり、1分子当たり少なくとも1つの末端エチレン基を含有する。光硬化性材料の更に好ましい例は、1分子当たり2以上のエチレン基を含有するエチレン系不飽和化合物である。これらの化合物の代表例は、トリメチロールプロパントリアクリレート、あるいはジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートの様な多価アルコールのエチレン系不飽和酸エステルである。

又、他の例として、ペンタエリスリトールとアクリル酸又はアクリル酸エステルとの部分的反応によるアクリレートプレポリマー、更には米国特許第 3 7 8 3 1 5 1 号、同第 3 7 5 9 8 0 9 号各明細書等の開示の多価アルコールのイソシアネート改質アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びイタコン酸エステルを挙げることができる。

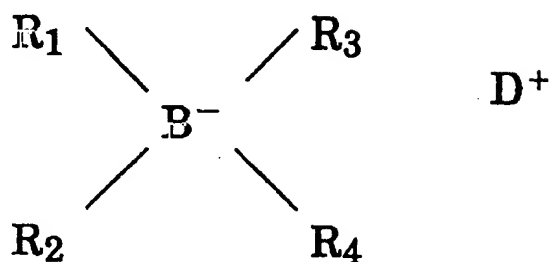
光開始剤は化学線を吸収して重合性、又は、架橋性化合物のフリーラジカル重合を開始させ得るフリーラジカルを発生する。

本発明の光開始剤は、特開昭 6 2 - 1 5 0 2 4 2 号、同 6 4 - 6 0 6 0 6 号、特開平 3 - 2 0 2 6 0 号、同 3 - 1 1 6 0 4 3 号の各公報等に表示されるイオン染料

一対イオン化合物を用いることが好ましい。

好ましいイオン染料一対イオンは、陽イオン染料ボレートであり、一般式 (I) で表される化合物である。

一般式 (I)

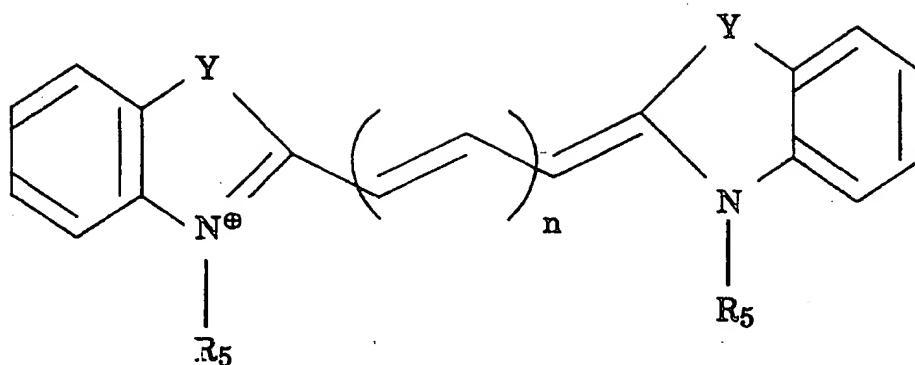


式中、 D^+ は陽イオン染料部分、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はアルキル基、アリー
ル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又は、
アリル基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なってもよい。

有用な染料はボレート陰イオンと光還元性の錯体を形成し、陽イオン性メチン、
ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、チアジン、オキサジン及びアク
リジン染料である。更に好ましくは、染料は陽イオン性シアニン、カルボシアニ
ン、ヘミシアニン、ローダミン及びアゾメチン染料である。

有用な陽イオン染料は、下記一般式 (I I) のシアニン染料である。

一般式 (I I)



式中、 n は 0、1、2、3、 R_5 はアルキル基、 Y は $CH=CH$ 、 $N-CH_3$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 O 、 S 、 Se 、をあらわす。

ポレート陰イオンは、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の中の少なくとも 1 個から 3 個以下までがアルキル基であることが好ましい。アルキル基としては、炭素数 20 まで、より好ましくは炭素数 1～7 である。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がアルキル基とアリール基又はアラルキル基との組合せであることが好ましく、アリール基 3 個とアルキル基 1 個の組合せ（例えば、トリフェニルブチルポレート等）であることが更に好ましい。

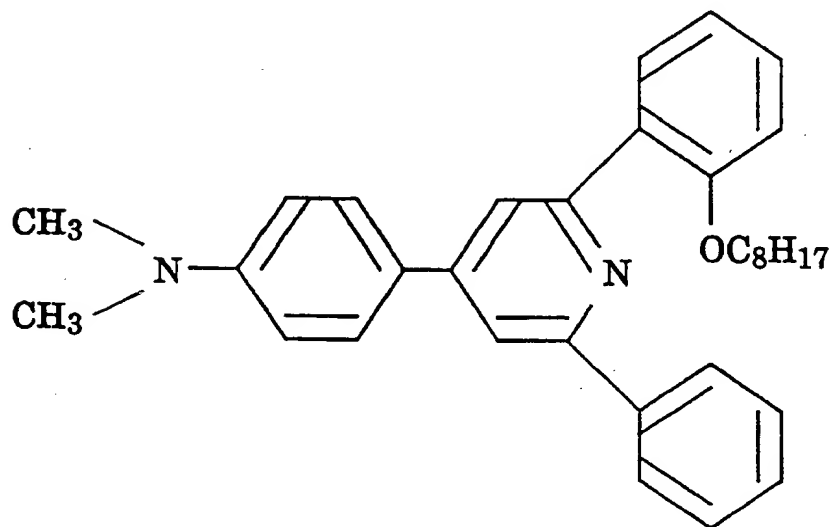
又、他の例として特開平 5-224426 号公報に開示のごとき、ジアリールケトン誘導体、多環式キノン、ベンゾインアルキルエーテル、アルコキシフェニルケトン、 α -アシル化オキシイミノケトン、フェナントレンキノン、ベンゾフェノン、置換ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、ハロゲン化合物、例えば、クロロスルホニル及びクロロメチル多核芳香族化合物、クロロスルホニル及びクロロメチル複素環式化合物、クロロスルホニル及びクロロメチルベンゾフェノン、フルオレノン、ハロアルカン等を挙げることができる。

本発明に用いられる色素前駆体としては、無色の電子供与性化合物を挙げることができる。この化合物の代表例としては、部分骨格内にラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン、エステル、又はアミド構造を有する実質上無色の化合

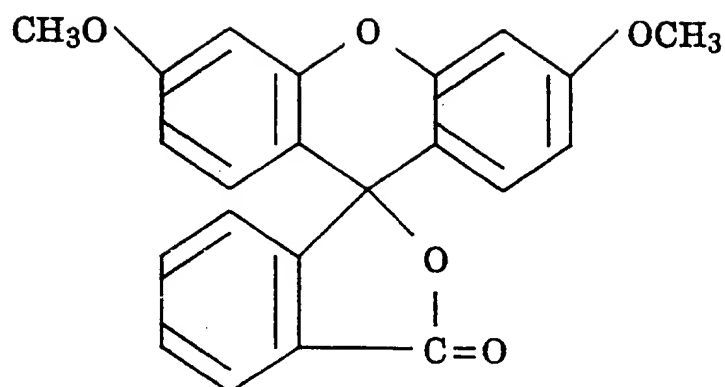
物を挙げることができる。例えば、トリアリールメタン化合物、ビスフェニルメタン化合物、キサンテン化合物、フルオラン化合物、チアジン化合物、スピロピラン化合物等である。次にイエロー、マゼンタ及びシアンに発色する色素前駆体の具体例を示す。

イエロー色素前駆体

Y - 1

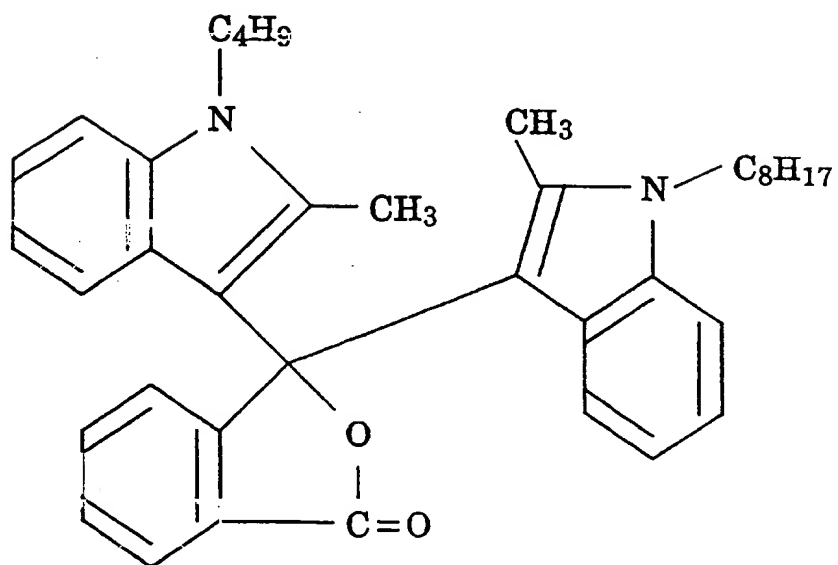


Y - 2.

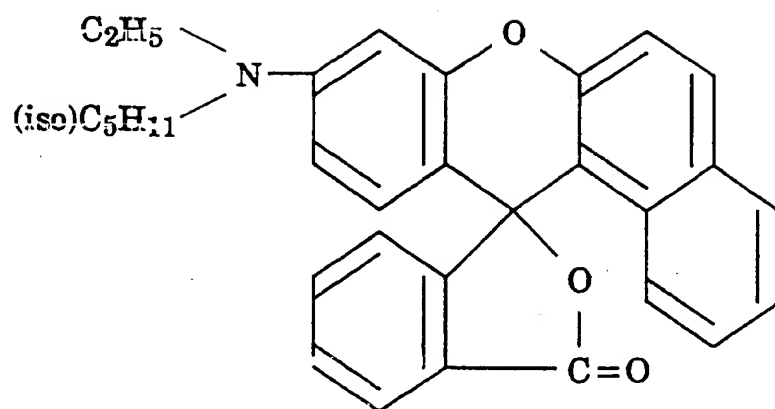


マゼンタ色素前駆体

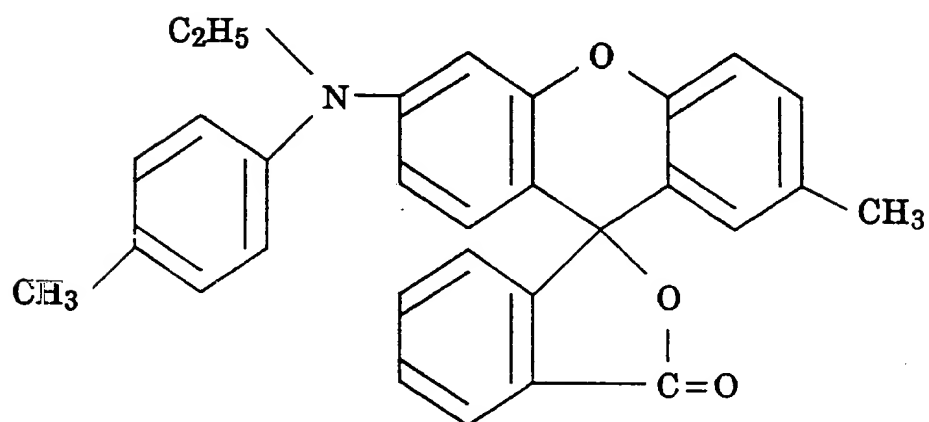
M - 1



M - 2

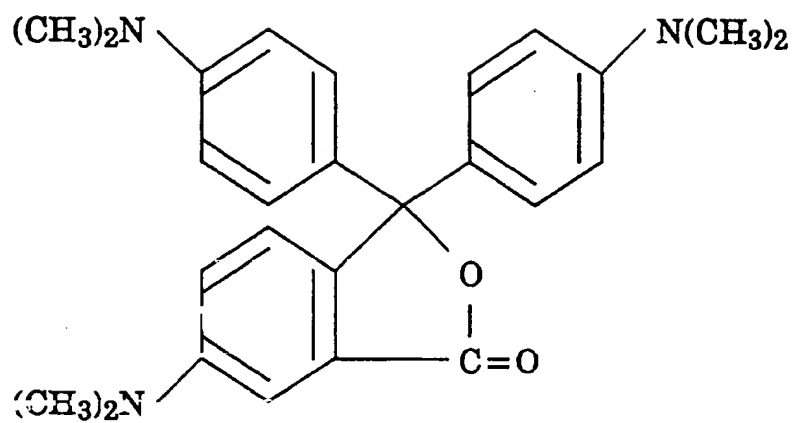


M - 3

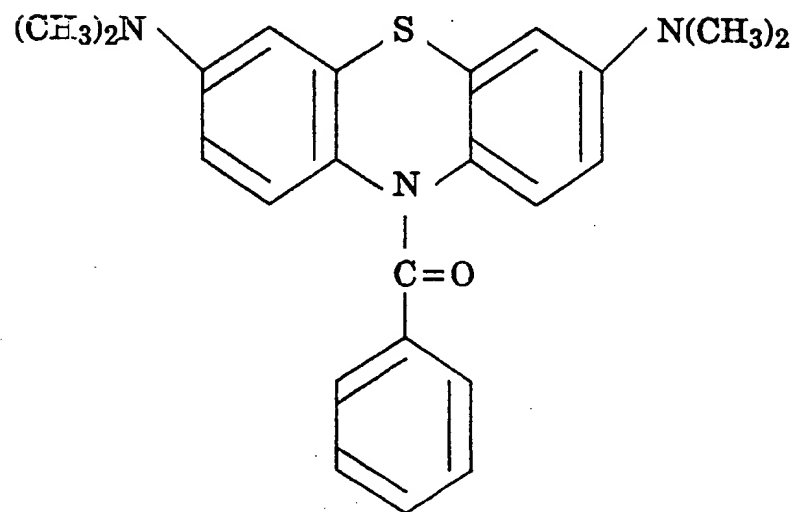


シアン色素前駆体

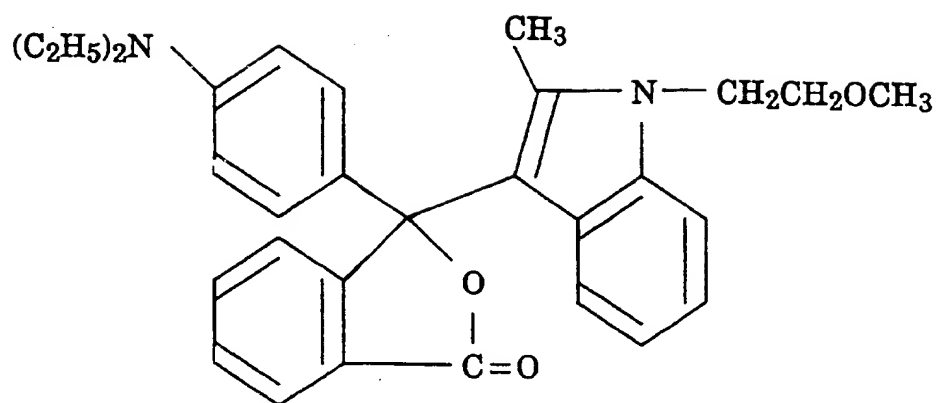
C - 1



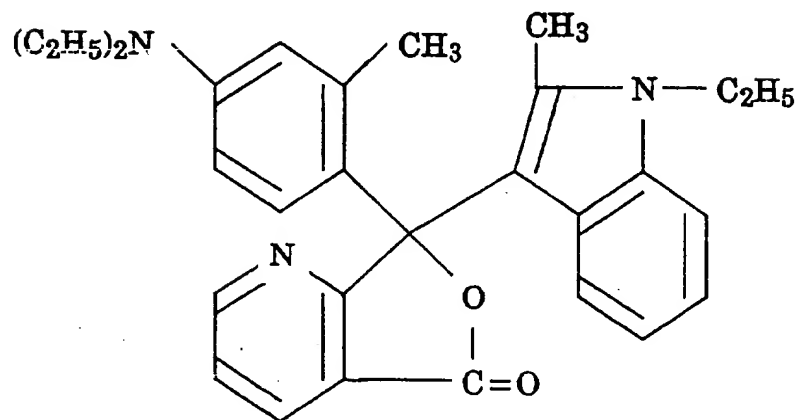
C - 2



C - 3



C - 4



本発明に用いられる感光性マイクロカプセルは、光応答性を改良するための増感剤として、例えば、特開昭62-18537号、64-91130号各公報に記載の自動酸化剤として定義されるN，N-ジアルキルアニリン等、特開平2-291561号公報に記載された2，2'-ジベンゾチアゾリルジスルフィド等

の二硫化化合物、特開平 2-868 号公報に記載されたチオール化合物を使用することができる。

本発明の内部相の封入に用いられる不連続壁マイクロカプセルは、コアセルベーション、界面重合、又は油中での 1 種類以上のモノマーの重合等を含めた公知のカプセル化方法を用いて製造することができる。

適当なカプセル壁形成材の代表的な例として、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、を含めたゼラチン材料（米国特許第 2730456 号、同第 2800457 号各明細書）：レゾルシノールホルムアルデヒドカプセル壁形成剤（米国特許第 3755190 号明細書）、イソシアネート壁形成剤（米国特許第 3914511 号明細書）、イソシアネートポリオール壁形成剤（米国特許第 3796669 号明細書）、尿素ホルムアルデヒド壁形成剤、特にレゾルシノールの添加によって親油性が強化された尿素レゾルシノールホルムアルデヒド（米国特許第 4001140 号明細書）、あるいはメラミンホルムアルデヒドとヒドロキシプロピルセルロース（米国特許第 4025455 号明細書）を挙げることができる。

本発明に使用されるマイクロカプセルの平均粒径は、1～25 ミクロンの範囲が好ましい。カプセルの大きさは解像力等の写真特性上粒径の小さい、そろったものが好ましいが、加圧による破裂のし易さ、又、支持体の孔又は繊維中の消失などのトラブルを考慮し、3～15 ミクロン、特に 3～10 ミクロンに調整することが好ましい。

該マイクロカプセルは、顕色剤の分散液と混合し、紙、又は、フィルム支持体上に塗布し感光性感圧記録層とすることができる。その際、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンラテックス等の適当なバインダー用いてもよい。その際のマイクロカプセルと顕色剤の分散液は、固形分の重量比で、2/8～8/2 の割合で適宜混合することができるが、4/6～6/4 の割合での混合が特に好ましい。又、該マイクロカプセルをポリビニルアルコール、スチレン・ブタジエンのエマルジョン等の適当なバインダーを用いて紙、又は、フィルム支持体上に塗布した後、顕色剤の分散液を積層し、感光性感圧記録層とすることができる。

その際、顕色剤分散液を支持体上に塗布した後に、マイクロカプセル分散液を積層して感光性感圧記録層とすることもできる。

顕色剤としては、一般にノンカーボン紙に使用されている顕色剤の中から選択することができる。具体的には、例えば、酸性白土、活性白土、アタバルジャイト等、有機酸、例えば、タンニン酸、没食子酸、芳香族カルボン酸、例えば、安息香酸、サリチル酸、3, 5-ジ- (α -メチルベンジル) サリチル酸及びそれら多価金属塩、例えば、亜鉛塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩等、フェノール樹脂、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノールアセチレン樹脂、及び該フェノール樹脂の多価金属塩、等を挙げることができ、又、シェネクタデー化学製のHRJ-4250、HRJ-4542として取得可能なフェノール-サリチル酸-ホルムアルデヒド縮合物も有用である。特に好ましい顕色剤は芳香族カルボン酸又はその多価金属塩、フェノール樹脂又はその多価金属塩である。これらの顕色剤は、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に用いる透明支持体としては、プラスチックシートやガラスシートが有用である。プラスチックの例としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースエステル類（例えば、アセチルセルロース）、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート及びポリイミド等を挙げることができる。

本発明に使用する不透明支持体としては、グラシン紙、上質紙、アート紙等の一般紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等のプラスチックシート、及び、これらの合成繊維からなる合成紙や不織布、合成樹脂を紙の片面又は両面にラミネートしたラミネート紙、金属箔、金属箔と紙、蒸着紙、ホログラム処理を施した不透明シート、合成フィルムとの張り合わせた品、マイカ紙、カラスペーパー等も使用することができる。これらのプラスチックシートや合成樹脂は、無機あるいは有機顔料により不透明化することができる。

粘着剤は、熱可塑性、熱硬化性及びゴム系のエマルジョン、溶剤ないしは無溶剤型、あるいはホットメルト型等である。又、粘着剤には、粘着付与剤、軟化剤、

充填剤、離型剤、顔料、紫外線吸収剤等を適宜添加してもよい。

粘着剤としては、例えば、ポリアクリレート、アクリルコポリマー、塩ビ-酢ビコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルアルコール、天然ゴム、ブチルゴム、ポリイソプレンゴム、再生ゴム、クロロプレン、ポリイソブチレン、シリコーンゴム、塩化ゴム、塩素化ブチル等を挙げることができる。

本発明に使用する粘着シートは、上記不透明支持体又は透明支持体上に上記の粘着剤を塗布することにより作製することができる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例にのみ限定されるものではない。

実施例

実施例 1

I 感光性マイクロカプセルの合成

マゼンタマイクロカプセルの合成

公開特許 2-298340 記載の実施例を参考に感光性マイクロカプセルを調製した。

A. 内相の調製

- ①. トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 105 g 及びジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート (DPHPA) 45 g をビーカーに加え約 105°C で 30 分間加熱した。
- ②. 攪拌しながら色素前駆体 (M-1) 20 g を加え溶解した。さらに 105°C で 30 分間加熱攪拌し、70°C 迄除冷した。
- ③. 攪拌しながら光開始剤 (1, 1'-ジ-*n*-ヘプチル-3, 3, 3', 3'-テトラメチルインドカルボシアニントリフェニル-*n*-ブチルポレート) 0.5 g を加え、更に 70°C 30 分間攪拌した。
- ④. 攪拌しながら DIDMA (2, 6-ジイソプロピル-N, N-ジメチルアニリン) 1.0 g 加え、5 分間攪拌した。

⑤. 2, 2'-ジベンゾチアゾリルジスルフィド 0.5 g を加え 20 分間攪拌した。

⑥. ポリイソシアナート（旭化成工業（株）製、商品名：デュラネート 24A-90PX）10 g を加え 70°C に保った。

B. 外相の調製

①. 脱イオン水 430 g をビーカーに加え、オーバーヘッドミキサーで 500 rpm で攪拌した。

②. スルホン化ポリスチレン（ナショナルスターチ（株）製、商品名：Varsa TL-502）8.0 g をゆっくりと加え、更に 500 rpm で 15 分間攪拌した。

③. ベクチン 12.65 g 及び炭酸水素ナトリウム 0.24 g を混合し、1500 rpm に調製した攪拌速度下で添加し、更に 2 時間 1500 rpm で攪拌した。

④. NaOH を用いて pH を 6.0 に調整し、さらに 3000 rpm で 10 分間攪拌した。

C. 外相内での内相の乳化

①. 約 30 秒間で、内相を外相に徐々に加えた。

②. 3000 rpm で 15 分間乳化攪拌を行い、エマルジョンを形成した。

D. メラミンホルムアルデヒド外壁の形成

①. 脱イオン水 250 g をビーカーに加え、攪拌しながらメラミン 22.2 g を徐々に加えた。

②. 37%ホルムアルデヒド 36.5 g を徐々に加えた。

③. 約 30 分で 60°C 迄加熱し、60°C で 60 分間硬化させた

（メラミン-ホルムアルデヒド予備縮合物の形成）。

④. 乳化の攪拌速度を 1500 rpm に調整し、メラミン-ホルムアルデヒド予備縮合物を C のエマルジョンに注入した。

⑤. H_3PO_4 を用い pH 6.0 に調整した。

⑥. 引きつづき 70°C で 60 分間硬化させ内相部含有マイクロカプセルを形成した。

- ⑦. 25%の尿素水溶液46.2gを加え60分間硬化させた。
- ⑧. 攪拌速度を500rpmとし、20%NaOH10gを加え室温迄冷却した。
- ⑨. 更にそのまま室温下で一晩攪拌し、マイクロカプセル分散液(A)を得た。
- 得られたマイクロカプセルの粒子径は、2~12 μ mであり、大半は6~7 μ mであった。又、島津製作所製電子式水分計により固形分濃度を測定したところ25.2重量%であった。

シアンマイクロカプセルの合成

マゼンタマイクロカプセルの合成において、色素前駆体(M-1)に変えてC-3を20g加え、光開始剤を1,1'-ジ-n-ヘプチル-3,3',3'-テトラメチルインドジカルボシアニン-トリフェニル-n-ブチルボレート0.85gに変えて、マイクロカプセル分散液(B)を得た。得られたマイクロカプセルの粒子径は2~12 μ mであり、大半は6~7 μ mであった。固形分濃度は26.5重量%であった。

イエローマイクロカプセルの合成

マゼンタマイクロカプセルの合成において、色素前駆体をY-1 17.0gに変え、光開始剤を3,3-ジメチル-1-ヘプチルインド-3'-ヘプチルチアシアニン-トリフェニル-n-ブチルボレート0.8gに変えて、マイクロカプセル分散液(C)を得た。得られたマイクロカプセルの粒子径は5~10 μ mであり、大半は6~8 μ mであり、固形分濃度は26.8重量%であった。

II 感光液の調整及び塗布

Iにより得られたマイクロカプセル分散液、特開平1-168484号及び同2-95884号各公報に記載の顕色剤HRJ-4250(Schenectady Chemical Co. 製、商品名)、及び、ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株) 製、商品名:ゴーセノールGM-14)を下記に示すように混合し、感光液(I)を調製した。

マイクロカプセル分散液(A)	6.0g
マイクロカプセル分散液(B)	6.8g
マイクロカプセル分散液(C)	5.3g

HRJ-4250 (固形成分40重量%)	18.2 g
ゴーセノールGM14 (10重量%水溶液)	2.0 g
脱イオン水	11.7 g

調製した感光液(I)を75 μ m厚の透明PETフィルム上に塗布・乾燥して、感光性感圧記録層を設けた。乾燥後の塗布量は13.5 g/m²であった。

感光性感圧記録層の上に、ポリビニルアルコール((株)クラレ製、商品名:PVA117)8%水溶液を、乾燥後の塗布量が5 g/m²となるように、塗布・乾燥して、樹脂層を設けた。

ポリビニルアルコールの樹脂層の上に、不透明粘着フィルムとして、ワープロ粘着フィルム(プラス(株)製、商品名:ホワイトWT325W)を貼り付け、PETフィルムのサンドイッチ構造とし、本発明の試料(I)を作製した。

比較のために、樹脂層を設けなくて、感光性感圧記録層にワープロ粘着フィルムを貼り付けた以外は試料(I)と同様にして、比較の試料(II)を作製した。

作製した試料(I)と(II)に対して、ハロゲンランプを光源とし、ステップタブレットを用い透明PETフィルム側から露光を施した。続いて、加圧ニップローラーを用いた加圧現像を施し、ポジポジの画像を得た。マクベス濃度計を用いて、画像の濃度を測定した。更に、得られた画像を黒色紙袋で包装し、50°C、相対湿度70%に調整したインキュベーター中に3日間放置し、強制経時を行なった。放置後、インキュベーターより取り出し、マクベス濃度計を用いて濃度を測定した。結果を表1に示す。なお、ステップタブレットはステップ段数30の階段ウエッジを用いた。表示の段数は、最小濃度部の段数1から最大濃度部30で示した。表中、当時特性は画像形成直後の特性、強制経時特性はインキュベーター放置後の特性を示し、Dmaxは最高濃度、Dminは最小濃度、Disはステップタブレットの15段目の濃度、フィルターはマクベス濃度計で使したフィルターで、Rは赤、Gは緑、Bは青のフィルターを示している(以下の表も同じ)。

表 1

試料No.	フィルター	当時特性			強制経時特性		
		Dmax	Dmin	D ₁₅	Dmax	Dmin	D ₁₅
(I) (本発明)	R	1.77	0.23	0.66	1.80	0.24	0.68
	G	1.73	0.20	0.62	1.74	0.22	0.65
	B	1.60	0.19	0.57	1.62	0.20	0.60
(II) (比較)	R	1.79	0.24	0.65	1.92	0.36	0.95
	G	1.70	0.22	0.63	1.93	0.42	0.97
	B	1.62	0.20	0.59	1.83	0.34	0.88

表 1 に示すように、比較の試料 (II) は、画像形成後、強制経時により、最大濃度、最小濃度、中間部の濃度のいずれも上昇し、画像特性の変動を示したのに対し、本発明の試料 (I) は優れた画像安定性を示した。

実施例 2

実施例 1 の試料 (I) の作製において、樹脂層の樹脂をポリビニルアルコールに変えて、スチレン・ブタジエンラテックス (48.1 重量%) (旭化成工業 (株) 製、商品名: L-1876) を 10% に希釈し、乾燥後の塗布量が 5 g/m² となるように塗布・乾燥した以外は、試料 (I) と同様に試料 (III) を作製した。作製した試料に、実施例 1 と同様に、露光・現像、当時の画像濃度測定、強制経時、強制経時後の画像濃度測定を行なった。結果を表 2 に示す。

表 2

試料No.	フィルター	当時特性			強制経時特性		
		Dmax	Dmin	D ₁₅	Dmax	Dmin	D ₁₅
(III) (本発明)	R	1.70	0.22	0.63	1.72	0.23	0.65
	G	1.69	0.21	0.60	1.70	0.23	0.61
	B	1.57	0.19	0.55	1.60	0.21	0.58

表 2 に示すように、本発明の試料 (I I I) は強制経時後も、濃度の変化が少なく、優れた画像安定性を示した。

実施例 3

75 μ m 厚の酸化チタン練り込みの不透明 P E T フィルムに、実施例 1 の感光液 (I) を塗布して、感光性感圧記録層を設けた。乾燥後の塗布量は 13.5 g / m² であった。感光性感圧記録層の上に、ポリビニルアルコール (株) クラレ製、商品名 : P V A 1 1 7) 8 % 水溶液を、乾燥後の塗布量が 5 g / m² となるように、塗布・乾燥して、樹脂層を設けた。

ポリビニルアルコールの樹脂層の上に、透明粘着フィルム (エーワン (株) 製、商品名 : インクジェットプリンタラベル、透明フィルムラベル) を貼り付け、P E T フィルムのサンドイッチ構造とし、本発明の試料 (I V) を作製した。

実施例 1 と同様に、試料 (I V) に、ハロゲンランプを光源としてステップタレットを用いて透明粘着フィルム側から露光を施した。続いて加圧現像を施し、画像を得た。マクベス濃度計を用いて、画像の濃度を測定した。更に、得られた画像を実施例 1 と同様に強制経時を行ない、濃度を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

試料No.	フィルター	当時特性			強制経時特性		
		Dmax	Dmin	D ₁₅	Dmax	Dmin	D ₁₅
(IV) (本発明)	R	1.68	0.21	0.59	1.70	0.22	0.61
	G	1.65	0.20	0.60	1.68	0.22	0.62
	B	1.50	0.17	0.53	1.52	0.19	0.54

表 3 に示すように、本発明の試料（I V）は強制経時後も、濃度の変化が少なく、優れた画像安定性を示した。

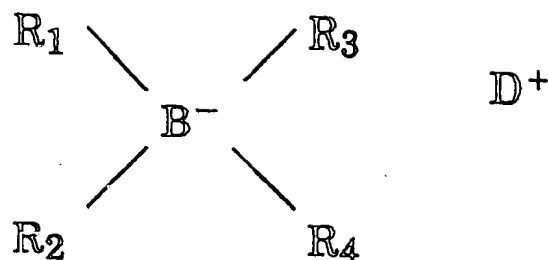
産業上の利用の可能性

本発明により、高温、高湿度下においても、画像特性の変化が少なく、カラーバランスの崩れない、フルカラーの乾式画像形成材料及び乾式画像形成方法を提供することができた。

請求の範囲

1. 支持体上に、支持体側から、内部相に少なくとも光硬化性化合物、光開始剤及び色素前駆体を含有するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感光性感圧記録層を単層あるいは積層状態に有する感光性感圧記録層、樹脂層、粘着シートを有し、支持体及び粘着シートの少なくとも一方が透明であることを特徴とする乾式画像形成材料。
2. 支持体が透明支持体であり、粘着シートが不透明粘着シート又は透明粘着シートである請求項1記載の乾式画像形成材料。
3. 支持体が不透明支持体であり、粘着シートが透明粘着シートである請求項1記載の乾式画像形成材料。
4. 樹脂層の樹脂が、水溶性樹脂又は水分散系樹脂である請求項1記載の乾式画像形成材料。
5. 光硬化性化合物がラジカル付加重合物である請求項1記載の乾式画像形成材料。
6. 光開始剤が、化学線を吸収して重合性又は架橋性化合物のフリーラジカル重合を開始させうるフリーラジカルを発生させる開始剤である請求項1記載の乾式画像形成材料。
7. 光開始剤が下記一般式(I)で表される化合物である請求項6記載の乾式画像形成材料。

一般式 (I)



式中、 D^+ は陽イオン染料部分、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又はアリル基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なってもよい。

8. 色素前駆体が部分骨格中にラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン、エステル又はアミドの構造を有する実質的に無色の電子供与型化合物である請求項1記載の乾式画像形成材料。

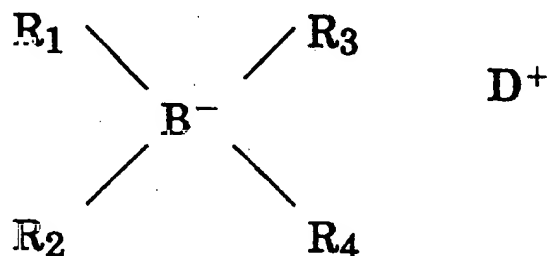
9. 顕色剤が、粘土類、フェノール樹脂又はその多価金属塩、芳香族カルボン酸又はその多価金属塩、あるいはこれらの混合物である請求項1記載の乾式画像形成材料。

10. 支持体上に、支持体側から、内部相に少なくとも光硬化性化合物、光開始剤及び色素前駆体を含有するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感光性感圧記録層を単層あるいは積層状態に有する感光性感圧記録層、樹脂層、粘着シートを有し、支持体及び粘着シートの少なくとも一方が透明である乾式画像形成材料に、支持体又は粘着シートの透明である側から像様露光し、加圧現像することとを特徴とする乾式画像形成方法。

11. 支持体が透明支持体であり、粘着シートが不透明粘着シート又は透明粘着シートである請求項10記載の乾式画像形成方法。

12. 支持体が不透明支持体であり、粘着シートが透明粘着シートであるである請求項10記載の乾式画像形成方法。
13. 樹脂層の樹脂が、水溶性樹脂又は水分散系樹脂である請求項10記載の乾式画像形成方法。
14. 光硬化性化合物がラジカル付加重合物である請求項10記載の乾式画像形成方法。
15. 光開始剤が、化学線を吸収して重合性又は架橋性化合物のフリーラジカル重合を開始させるフリーラジカルを発生させる開始剤である請求項10記載の乾式画像形成方法。
16. 光開始剤が下記一般式(I)で表される化合物である請求項15記載の乾式画像形成方法。

一般式 (I)



式中、 D^+ は陽イオン染料部分、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又はアリル基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なってもよい。

17. 色素前駆体が部分骨格中にラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン、エステル又はアミドの構造を有する実質的に無色の電子供与型化合物である請求項10記載の乾式画像形成方法。
18. 顕色剤が、粘土類、フェノール樹脂又はその多価金属塩、芳香族カルボ

ン酸又はその多価金属塩、あるいはこれらの混合物である請求項 10 記載の乾式
画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ G03F7/004, C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G03F7/004, C09J7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP, 10-301297, A (Oriental Photo Ind. Co., Ltd.), 13 November, 1998 (13. 11. 98),	1-3, 5-9, 10-12, 14-18
P, A	Claims (Family: none)	4, 13
Y	JP, 58-88740, A (The Mead Corp.), 26 May, 1983 (26. 05. 83),	5, 6, 8, 9, 14, 15, 17, 18
A	Claims & GB, 2112536, A & FR, 2516268, A & DE, 3241672, A & CA, 1194723, A & US, 4440846, A & US, 4842981, A & AU, 8286929, A & BE, 894499, A & BR, 8205734, A & IT, 1148650, B	1-4, 7, 10-13, 16
Y	JP, 62-150242, A (The Mead Corp.), 4 July, 1987 (04. 07. 87),	5-9, 14-18
A	Claims ; page 6, lower left column ; page 12, lower right column & EP, 223587, A & CN, 8608826, A & DE, 3677527, G & CA, 1284740, C & US, 4772541, A & US, 4800149, A	1-4, 10-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 1999 (31. 05. 99)

Date of mailing of the international search report
8 June, 1999 (08. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00941

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 64-72138, A (Brother Industries, Ltd.), 17 March, 1989 (17. 03. 89), Claims ; page 2, lower right column, lines 7 to 12 ; Figs. 1, 3 & GB, 2204142, A & FR, 2614705, A & US, 5043314, A	1, 2, 4, 10, 11, 13 3, 5-9, 12, 14-18
Y A	WO, 95/34845, A (Cycolor Inc.), 21 December, 1995 (21. 12. 95), CLAIM, Fig. 1, Fig. 4 & EP, 765493, A & AU, 9538628, A & JP, 10-504658, A & KR, 97704173, A	1, 2, 4, 10, 11, 13 3, 5-9, 12, 14-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ G03F 7/004, C09J 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ G03F 7/004, C09J 7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y P, A	J P, 10-301297, A (オリエンタル写真工業株式会社) 13. 11月. 1998 (13. 11. 98), 【特許請求の範囲】 , (ファミリーなし)	1-3, 5-9, 10-12, 14-18 4, 13
Y A	J P, 58-88740, A (ザ・ミード・コーポレーション) 26. 5月. 1983 (26. 05. 83), 特許請求の範囲, &GB, 2112536, A&FR, 2516268, A &DE, 3241672, A&CA, 1194723, A &US, 4440846, A&US, 4842981, A &AU, 8286929, A&BE, 894499, A &BR, 8205734, A&IT, 1148650, B	5, 6, 8, 9, 14, 15, 17, 18 1-4, 7, 10-13, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 05. 99

国際調査報告の発送日

08.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎

2M

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-150242, A (ザ・ミード・コーポレーション) 4. 7月. 1987 (04. 07. 87),	5-9, 14-18
A	特許請求の範囲, 第6頁左下欄, 第12頁右下欄, &EP, 223587, A&CN, 8608826, A &DE, 3677527, G&CA, 1284740, C &US, 4772541, A&US, 4800149, A	1-4, 10-13
Y	JP, 64-72138, A (ブラザー工業株式会社) 17. 3月. 1989 (17. 03. 89),	1, 2, 4, 10, 11, 13
A	特許請求の範囲, 第2頁右下欄7-12行目, 第1図, 第3図, &GB, 2204142, A&FR, 2614705, A &US, 5043314, A	3, 5-9, 12, 14-18
Y	WO, 95/34845, A (サイカラー インク) 21. 12月. 1995 (21. 12. 95),	1, 2, 4, 10, 11, 13
A	CLAIM, Fig. 1, Fig. 4, &EP, 765493, A&AU, 9538628, A &JP, 10-504658, A&KR, 97704173, A	3, 5-9, 12, 14-18